

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131580

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 04 B 38/02

識別記号 庁内整理番号  
K 6359-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑮ 発明の名称 多孔質セラミックス焼結体の製造方法

⑯ 特 願 平2-188983

⑰ 出 願 平2(1990)7月17日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-198731

㉑ 発 明 者 川 上 道 子 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内  
㉒ 発 明 者 田 村 直 治 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内  
㉓ 発 明 者 松 本 智 勇 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内  
㉔ 発 明 者 西 尾 孝 東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光学工業株式会社  
内  
㉕ 出 願 人 旭光学工業株式会社 東京都板橋区前野町2丁目36番9号  
㉖ 代 理 人 弁理士 三浦 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質セラミックス焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成し、発泡、乾燥後、焼成することを特徴とする多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(2) スラリーがセラミックス粉末を18～70重量%含むものである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(3) 増粘剤が水溶性高分子物質である請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(4) 増粘剤がメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、その他の水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ペクチン、プルラン、でんぷん等である請求項3記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(5) セラミックスがリン酸カルシウム系セラミックス又はジルコニア系セラミックスである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

(6) 発泡剤が過酸化水素水又は炭酸水素ナトリウムである請求項1記載の多孔質セラミックス焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「利用分野」

本発明は、骨補填材、セラミックスフィルター、経骨骨材等に有用な多孔質セラミックス焼結体の製造方法に関する。

「従来技術及びその問題点」

多孔質セラミックスの製造方法としては、原料セラミックススラリーに過酸化水素水、卵白アルブミン等の発泡剤を添加し、発泡、乾燥させて焼成する方法が知られているが、この方法では高い気孔率の多孔質セラミックスを製造することが困難であった。また、高い気孔率が得られても、気孔が粗かったり、過酸化水素濃度を高くしなければならず、作業上危険であるという問題点があっ

た。

また、繊維状又は顆粒状の熱分解性物質を気孔形成成分として使用する方法も既に知られている。この方法は、スラリーと熱分解性物質を混練し、乾燥後、加熱により熱分解性物質を焼失させ、多孔質化する方法であるが、乾燥の際、熱分解性物質として使用した繊維又はビーズは収縮しないため、歪みが発生する他、気孔率を高めるには多量の繊維又はビーズを使用しなければならず、脱脂が困難となるという欠点があった。

さらに、連続気孔と独立気孔の両方を有する多孔質セラミックス焼結体を製造する方法として、本件出願人は、特開昭63-125259号公報においてリン酸カルシウム系スラリーに熱分解性ビーズを添加し、この混合スラリーに過酸化水素水、卵白アルブミン等の発泡剤を加え、発泡、乾燥、焼成する方法を提案した。

この方法によれば高い気孔率のリン酸カルシウム焼結体が得られるが、気孔径の制御及び強度においてなお改善の余地が残されていた。

四カルシウム及びこれらの混合物などがあり、これらは生体親和性を有するため、生体材料としての用途に有用である。

本発明方法を実施する際には、まず、セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成するが、このとき本発明の目的に好適なセラミックス原料粉末の配合率は、セラミックスの種類や粉末の性質、すなわち、比表面積、比重、粒度分布など並びに他の添加剤の種類、添加量などによって変動するので、一概に定めることはできない。例えば、スラリー中の過酸化水素の濃度が0.5重量%、添加した増粘剤の濃度がメチルセルロース（平均重合度4000cps）0.5重量%であるとき、多孔体を作製可能なセラミックス粉末の配合率は、ハイドロキシアパタイト粉末の場合には、上記スラリー中に18～45重量%、部分安定化ジルコニア粉末の場合には、18～70重量%である。セラミックス粉末の配合量が上記範囲より少ないと、注型した型どおりの形にならず、乾燥の途中でバラバラになってしまい、成

#### 「発明の目的」

本発明は、過酸化水素水等の発泡剤を用いる発泡法によって多孔質セラミックス焼結体を製造する方法において、発泡剤の使用量を減少して高い気孔率を達成でき、均一で微細な気孔を有し、高い強度を有する多孔質セラミックス焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 「発明の構成」

本発明による多孔質セラミックス焼結体の製造方法は、セラミックス粉末に水、発泡剤及び増粘剤を加えてスラリーを形成し、発泡、乾燥後、焼成することの特徴とする。

本発明において、セラミックスは、リン酸カルシウム系、アルミナ系、ジルコニア系等の各種のセラミックスであってよい。これらの原料粉末はそれぞれ公知の方法で製造することができる。また、セラミックス原料粉末は、純粋なものである必要はなく、混合物や不純物を含むものであってもよい。リン酸カルシウム系セラミックスとしては、アパタイト類、リン酸三カルシウム、リン酸

不可能となる。また、上記の範囲より多量に配合すると、粉が凝集してしまい、スラリー状とならない。

本発明において、発泡剤としては過酸化水素、炭酸水素ナトリウム等を使用することができる。気孔形成成分として過酸化水素を単独で用いる場合、従来法では、通常、スラリー中に $H_2O_2$ が0.01～2重量%の量で存在するように過酸化水素水を加えているが、本発明の方法においては、所望の気孔率によって変動するが、 $H_2O_2$ が0.01～0.5重量%の量で存在するように過酸化水素水を加えれば充分である。

本発明においては、セラミックス粉末のスラリーに上記のような発泡剤と共に増粘剤を存在させる。増粘剤としては、各種の水溶性高分子物質、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、その他の水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ペクチン、プルラン、でんぷん等

が挙げられ、これらのうちの1種以上を使用することができる。これらの増粘剤は、スラリーへの分散を容易にするため、水溶液として用いるのが好ましい。

増粘剤の添加量は、増粘剤の種類によって変動し、少ないと、気孔率が増加せず、多すぎると、粘度が上昇しすぎて混練が困難となったり、気孔の形態が不均一となったり、気孔率が逆に低下してしまう等の不都合を生じる。したがって、使用する増粘剤の種類によって添加量を適宜決定することが必要であるが、例えば、メチルセルロースの場合0.001～1.5重量%、ポリエチレングリコール(分子量2000)の場合0.5～1.5重量%、置換度1以上のヒドロキシエチルセルロースの場合0.0001～1.0重量%、ポリビニルアルコール(分子量2000)の場合0.0001～0.3重量%、ポリアクリル酸の場合0.0001～0.001重量%、ペクチンの場合0.005～0.1重量%、でんぷんの場合0.005～5.0重量%添加するのが好ましい。

行なうのが好ましい。

こうして得られた乾燥体を、必要に応じて仮焼後、焼成する。焼成温度は、使用したセラミックスの種類に応じて適宜選定すればよい。また、気孔径及び気孔率は、焼成温度によって影響を受けるので、所望の気孔径及び気孔率などを考慮して適宜選定することができる。例えば、リン酸カルシウム系セラミックスの場合には、焼成温度を900～1400℃の範囲で選択することができる。

また、加工する場合には、仮焼後又は焼成後に行う。

#### 「発明の実施例」

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

スラリー中のヒドロキシアパタイトの濃度が40重量%で、過酸化水素水及び増粘剤の濃度が第1表に示すとおりであるスラリーを製し、充分に混練した。この混練物を50gずつガラスビ

このように増粘剤を加えて増粘したスラリーを発泡させると、気泡が増粘したスラリーにそのまま保持され、複数の気泡が合わさったり、逃出したりしないため、微細な気泡を均一分散して含む粘稠スラリーが得られる。この粘稠スラリーを常法で乾燥する。なお、発泡と乾燥を別個の工程で行なう必要はなく、発泡と同時に、あるいは発泡に続いて乾燥を行なうことができる。

この発泡・乾燥温度は、使用する発泡剤及び増粘剤の種類により変動するが、一般に、室温から増粘剤の分解開始温度より低い温度の間の任意の温度であってよい。乾燥温度があまり低いと、乾燥に長時間を要し、経済的でなく、増粘剤の分解開始温度以上の温度とすると、増粘剤の添加効果が得られず、高気孔率化、気孔の微細化を達成することができない。例えば、増粘剤としてメチルセルロースを使用する場合には、50～150℃で乾燥を行なうのが好ましく、また、ポリビニルアルコールを使用する場合には、分解開始温度は180℃であるから、これより低い温度で乾燥を

カー中に入れ、90℃で乾燥した。得られた乾燥成形体を700℃で4時間仮焼した後、さらに1200℃で焼成した。

得られた焼結体の平均気孔率を測定し、結果を第1表に示す。なお、第1表には、各実施例において3個の試料について測定した結果の平均値を示す。

第1表において、MCはメチルセルロース、PEGはポリエチレングリコール(分子量2000)、HECはヒドロキシエチルセルロース、PVAはポリビニルアルコール、PAはポリアクリル酸を意味する。

(以下余白)

第 1 表

試料 No	増 粘 剤		過酸化水素 (重量%)	平均 気孔率 (%)
	種 類	添 加 量 (重量%)		
1	なし(対照)	0	0.0	25.1
2	なし(対照)	0	0.5	49.5
3	なし(対照)	0	1.0	58.2
4	MC	0.05	0.5	58.8
5	MC	0.50	0.5	58.3
6	PEG	0.5	0.5	54.1
7	PEG	1.0	0.5	67.7
8	HEC	0.00064	0.5	59.0
9	HEC	0.05	0.5	63.8
10	PVA	0.001	0.5	57.7
11	PVA	0.1	0.5	65.4
12	PA	0.01	0.5	54.1
13	ペクチン	0.01	0.5	53.4
14	ペクチン	0.1	0.5	58.8
15	でんぷん	0.01	0.5	53.7
16	でんぷん	0.1	0.5	55.2
17	でんぷん	1.0	0.5	57.3

合率が下記の第2表に示した割合になるように、水とメチルセルロース（平均重合度、4000 cps）の2%水溶液と過酸化水素水を加えた。スラリーは、全体で100gとなるようにする。メチルセルロースのスラリーにおける濃度は0.5重量%、また、過酸化水素のスラリーにおける濃度は0.5重量%とした。セラミックス原料粉末としては、旭光学工業製ハイドロキシアパタイト（表中にはHApと略記する）と第一元素製部分安定化ジルコニア（表中にはPSZと略記する）を用いた。各セラミックス原料粉を加え、混練して得たスラリーをTPX型の200mlビーカーに移し、これを80℃の乾燥機に入れて24時間かけて発泡と同時に乾燥させ、それぞれの成形性を観察した。

乾燥収量後、700℃で4時間仮焼きしてからハンドソーで加工して、加工性を観察した。また、加工して得たブロックを焼成し、それぞれの気孔率を求めた。焼成は、HApは1200℃で4時間、PSZは1450℃で2時間行った。

上記の表に示した結果から明らかとなり、本発明によれば、過酸化水素の添加量を0.5重量%としても、増粘剤なしで過酸化水素を1重量%添加したときと同等あるいはそれ以上の気孔率を達成することができる。また、増粘剤なしで過酸化水素0.5重量%を添加した場合と比べると、本発明によれば気孔率を5～40%増加することができる。また、破壊した試料を電子顕微鏡で観察したところ、粒内破壊が多数認められ、粒界破壊は認められなかった。したがって、本発明の実施例で得られた多孔質アパタイト焼結体は、充分に実用しうる強度を有するものである。

上記の実施例で製造した試料のうち若干のものについて写真を撮影した。試料No4を第1図に、試料No6を第2図に、試料No8を第3図に、試料No10を第4図に、試料No12を第5図に、試料No13を第6図に、試料No15を第7図に、それぞれ試料No2（H<sub>2</sub>O：0.5%）と対比して示す。

実施例2

スラリーにおけるセラミックス原料粉末の配

スラリーの成形性、仮焼体の加工性及び焼成ブ

ロックの気孔率を測定した結果を下記の第2表に

示す。

なお、成形性の評価は、下記の基準で行った。

○：ビーカーに注いだ形どおりに乾燥した。

×：途中で崩れた。

また、加工性の評価は、下記の基準で行った。

○：仮焼体をハンドソーで所望の形状に加工

できた。

×：仮焼又は加工時に崩れた。

（以下余白）

第 2 表

サンプルNo	セラミックス		成 形 性	仮焼体の加工性	気孔率 (%)
	種 類	量 (重量%)			
A-H-80	HAp	10	×	—	—
A-P-80	PSZ	10	×	—	—
B-H-80	HAp	18	○	○	74.0
B-P-80	PSZ	18	○	× (崩れやすい)	—
C-H-80	HAp	20	○	○	71.0
C-P-80	PSZ	20	○	× (崩れやすい)	—
D-H-80	HAp	40	○	○	58.0
D-P-80	PSZ	40	○	× (崩れやすい)	—
E-H-80	HAp	60	× (和音がなった)	—	—
E-P-80	PSZ	60	○	○	78.2
F-P-80	PSZ	65	○	○	77.2
G-P-80	PSZ	70	○	○	64.5
H-H-80	HAp	45	○	○	82.6
H-P-80	PSZ	45	○	○	76.5
I-H-80	HAp	50	○	× (仮焼途中で崩れた)	—
I-P-80	PSZ	50	○	○	81.4
J-P-80	PSZ	55	○	○	80.4

第2表に示したとおり、ハイドロキシアパタイトの場合には、18～45重量%では多孔体を作ることができたが、それより多いとポロポロになり、粉と溶液が混練できなくなったり、50%では、気孔率が上がりすぎてしまい、仮焼後バラバラになってしまう。また、10%のように少ない量では、乾燥の途中でばらばらになってしまう。ジルコニアの場合には、18～70重量%で成形可能であったが、18～40重量%では仮焼体を加工することは、気孔率が高いので脆く、困難であった。この場合には、焼成後に加工すれば、所望の形の多孔体を得ることができる。

#### 実施例3

水中にメチルセルロースの2%水溶液、過酸化水素水及びセラミックス原料粉末を加えて全量を100gとし、混練してメチルセルロースの濃度が0.5重量%、過酸化水素の濃度が0.5重量%、セラミックス原料粉の濃度が40重量%であるスラリーを作製した。セラミックス原料粉には、ハイドロキシアパタイトとジルコニアを用いた。

各スラリーをビーカーに入れ、ハイドロキシアパタイトについては、50℃、60℃、80℃、180℃、200℃、220℃及び240℃の各温度で乾燥を行い、乾燥温度の適切な範囲を求めた。

また、ジルコニアについては、80℃、200℃の各温度で乾燥を行い、適切な乾燥温度の範囲がセラミックスの種類によって異なるか否かを検討した。

実験の結果、ハイドロキシアパタイトについて行なった50℃と60℃の乾燥温度では、気孔の微細な多孔体を得られたが、乾燥に長時間がかかった。また、180℃以上で乾燥したものは、アパタイトの場合も、ジルコニアの場合も、変形し、崩れやすかった。メチルセルロースは、160℃以上の温度で熱分解するので、180℃で乾燥したものは、発泡の過程で熱分解も進行するため、気孔の微細化や高気孔率化の効果が発現しなかったものと考えられる。

なお、乾燥成形体の焼成は、アパタイトの場合

には、700℃で仮焼し、次いで1200℃で焼成し、シリコンアの場合には、700℃で仮焼し、次いで1450℃で焼成した。

本発明の方法において、上記の各実施例に使用したもの以外のセラミックス粉末及び増粘剤を用いても、上記と同様に優れた結果が得られることは明らかである。

#### 「発明の効果」

本発明の方法によれば、過酸化水素を単独で使用した場合に比べて気孔形状が微細化し、しかもより多くの気孔が均一に分散しており、高気孔率で高強度の多孔質セラミックス焼結体が得られる。また、本発明の方法によれば、過酸化水素濃度を低減できるので、作業の安全性が向上する。

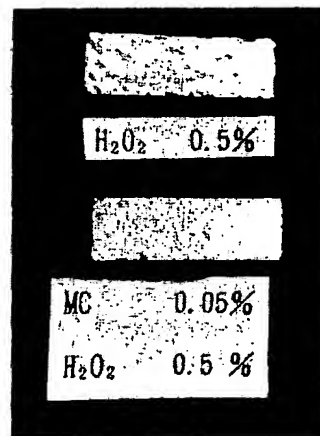
本発明の方法により得られる多孔質セラミックス焼結体は、微細な気孔を均一に分散して含む、高品質のものであり、骨補填材、セラミックスフィルター、軽量骨材など、様々な用途に利用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

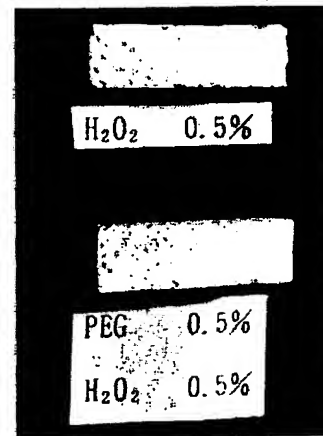
第1図は試料No 2と試料No 4の粒子構造を示す写真、第2図は試料No 2と試料No 6の粒子構造を示す写真、第3図は試料No 2と試料No 8の粒子構造を示す写真、第4図は試料No 2と試料No 10の粒子構造を示す写真、第5図は試料No 2と試料No 12の粒子構造を示す写真、第6図は試料No 2と試料No 13の粒子構造を示す写真、第7図は試料No 2と試料No 15の粒子構造を示す写真である。

特許出願人 旭光学工業株式会社

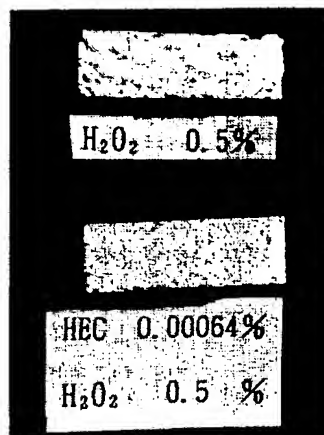
代理人 弁理士 三浦邦夫



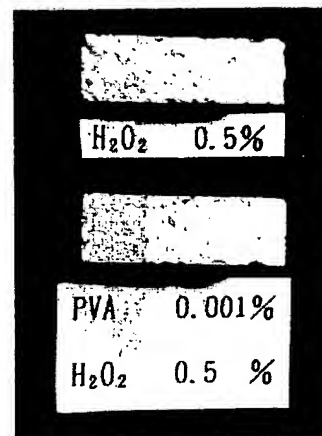
第 1 図



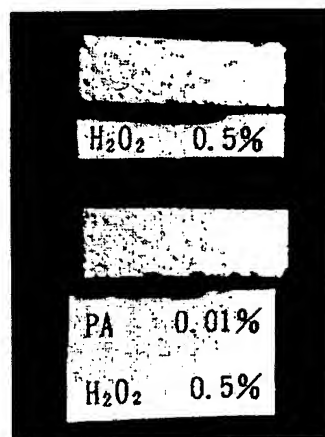
第 2 図



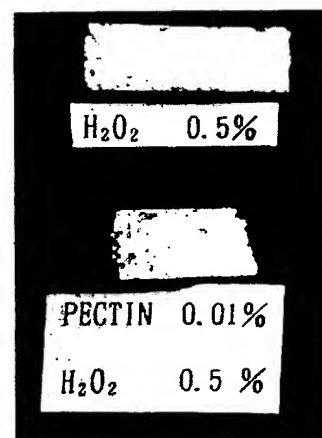
第 3 図



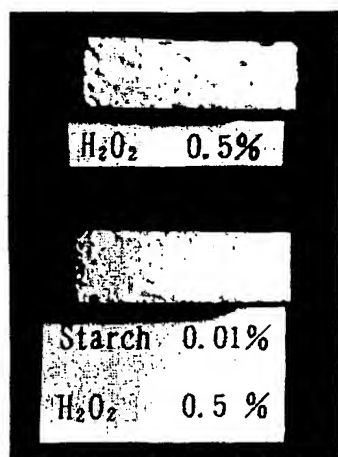
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図



*Date: October 22, 2004*

### *Declaration*

*I, Michihiko Matsuba, President of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3, 2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I understand well both the Japanese and English languages and that the attached document in English is a full and faithful translation, of the copy of Japanese Unexamined Patent No. Hei-3-131580 laid open on June 5, 1991.*

  
Michihiko Matsuba

*Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.*

METHOD FOR MANUFACTURING POROUS CERAMICS SINTERED BODY

Japanese Unexamined Patent No. Hei-3-131580

Laid-open on: June 5, 1991

Application No. Hei-2-188983

Filed on: July 17, 1990

Inventor: Michiko KAWAKAMI et. al.

Applicant: Asahi Optical Co., Ltd.

Patent Attorney: Kunio MIURA

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Method for Manufacturing Porous Ceramics Sintered Body

2. WHAT IS CLAIMED IS;

(1) A method for manufacturing a porous ceramics sintered body in which water, a foaming agent and a thickening agent are added to ceramics powder to form slurry, and after foaming and drying, sintering is performed.

(2) The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to Claim 1 wherein the slurry comprises 18 to 70% by weight of the ceramics powder.

(3) The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to Claim 1 wherein the thickening agent

is a water soluble macromolecular substance.

(4) The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to Claim 3 wherein the thickening agent is methylcellulose, hydroxypropylcellulose, other water-soluble cellulose derivative, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneglycol, pectin, pullulan, starch or the like.

(5) The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to Claim 1 wherein ceramics is calcium phosphate type ceramics or zirconia type ceramics.

(6) The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to Claim 1 wherein the foaming agent is a hydrogen peroxide solution or sodium hydrogen carbonate.

### 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

#### [Field of the Invention]

The present invention relates to a method for manufacturing a porous ceramics sintered body useful for bone fillers, ceramics filters, light bone materials and the like.

#### [Prior Arts and Problems Thereof]

As a method for manufacturing porous ceramics, the method of adding a foaming agent such as a hydrogen peroxide solution and egg albumin to raw material ceramics slurry to foam, drying and sintering has been known, but in this method, it has been

difficult to manufacture the porous ceramics with high porosity. Even when the high porosity is obtained, there has been problems in that pores are coarse or working is dangerous because a concentration of hydrogen peroxide must be increased.

A method of using a fibrous or granular thermolytic substance as a pore forming component has been already known. In this method, the slurry and the thermally decomposed substance are kneaded, and after drying, the thermally decomposed substance is burned out by heating to make a porous matter. However, at the drying, fibers or beads used as the thermolytic substance do not shrink, therefore, distortion occurs and additionally a large amount of the fibers or beads must be used to increase the porosity. Thus, there has been a drawback that degreasing becomes difficult.

Furthermore, as the method for manufacturing the porous ceramics sintered body having both continuous pores and independent pores, the applicant of the present invention has proposed the method in which thermally degradable beads are added to calcium phosphate type slurry, a foaming agent such as hydrogen peroxide solution and egg albumin is added to this mixed slurry, and foaming, drying and sintering are performed in Japanese Unexamined Patent Publication No. Sho-63-125259.

According to this method, the calcium phosphate sintered

body with high porosity is obtained, but there has been still room for improvement in control of pore sizes and strength.

[Object of the Invention]

It is an object of the present invention to provide a method for manufacturing a porous ceramics sintered body where a use amount of a foaming agent can be reduced to accomplish a high porosity, and which has uniform fine pores and high strength in a method for manufacturing a porous ceramics sintered body by a foaming method using the foaming agent such as a hydrogen peroxide solution.

[Composition of the Invention]

The method for manufacturing the porous ceramics sintered body according to the present invention is characterized in that water, a foaming agent and a thickening agent are added to ceramics powder to form slurry, and after foaming and drying, sintering is performed.

In the present invention, the ceramics may be a calcium phosphate type, alumina type, zirconia type ceramics and the like. These raw material powders can be each manufactured by methods known in the art. The ceramics raw material powder need not be pure and may be those containing mixtures or impurities. As calcium phosphate type ceramics, there are apatites, tricalcium phosphate, tetracalcium phosphate and mixtures

thereof, and are useful for use as biomaterials because these have biocompatibility.

When the method of the invention is carried out, first, water, the foaming agent and the thickening agent are added to the ceramics powder to form slurry. At that time, a combination rate of the ceramics raw material power suitable for the object of the invention cannot be completely determined because it varies depending on the type of ceramics and the nature of the powder, that is, specific surface area, specific gravity, particle size distribution as well as types and addition amounts of other additives. For example, when a concentration of a hydrogen peroxide solution in the slurry is 0.5% by weight and a concentration of an added thickening agent is 0.5% by weight of methylcellulose (average polymerization degree: 4000 cps), the combination rate of the ceramics powder capable of making the porous body is 18 to 45% by weight in the above slurry in the case of hydroxyapatite powder and is 18 to 70% by weight in the case of partially stabilized zirconia powder. When a combined amount of the ceramics powder is less than the above range, a set piece as casting is not made, the piece is broken into pieces during the drying and molding becomes impossible. When a larger amount than the above range is combined, the powder is aggregated and does not become slurry.

In the present invention, as the foaming agent, it is possible to use hydrogen peroxide, sodium hydrogen carbonate, and the like. When hydrogen peroxide is used alone as a pore forming component, in the conventional methods, typically, a hydrogen peroxide solution is added such that  $H_2O_2$  is present at an amount of 0.01 to 2% by weight in the slurry, but in the invention, it is enough to add the hydrogen peroxide solution such that  $H_2O_2$  is present at an amount of 0.01 to 0.5% by weight although it varies depending on the desired porosity.

In the present invention, a thickening agent is made to exist together with the foaming agent as the above in the slurry of ceramics powder. The thickening agent includes various water-soluble macromolecular substances, for example, methylcellulose, hydroxypropylcellulose, other water-soluble cellulose derivative, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneglycol, pectin, pullulan, starch and the like, and in these, one or more can be used. It is preferable that these thickening agents are used as aqueous solutions in order to make dispersion in the slurry easy.

An addition amount of the thickening agent varies depending on a type of the thickening agent. When it is excessively small, the porosity is not increased whereas when the amount is

excessively large, inconveniences occur such as excessively increased viscosity resulting in difficult kneading, uneven pore forms and conversely reduced porosity. Therefore, it is necessary to appropriately determine the addition amount depending on the type of thickening agent used, and for example, 0.001 to 1.5% by weight of methylcellulose, 0.5 to 1.5% by weight of polyethyleneglycol (molecular weight: 2000), 0.0001 to 1.0% by weight of hydroxyethylcellulose with a substitution degree of one or more, 0.0001 to 0.3% by weight of polyvinyl alcohol (molecular weight: 2000), 0.0001 to 0.001% by weight of polyacrylic acid, 0.005 to 0.1% by weight of pectin, and 0.005 to 5.0% by weight of starch are preferable.

In this way, when the slurry thickened by adding the thickening agent is foamed, intact bubbles are held in the slurry, multiple bubbles are not combined or escaped, and thus viscous slurry which contains uniformly dispersed fine bubbles is obtained. This viscous slurry is dried by a standard method. It is not necessary to perform the foaming and the drying in separate steps, and it is possible to dry simultaneously with or following the foaming.

This foaming/drying temperature varies depending on types of the foaming agent and the thickening agent used, and may be generally an arbitrary temperature between room temperature



and a temperature lower than a kick-off temperature of the thickening agent. When the drying temperature is excessively low, a long period of time is required for drying and it is not economical. When it is higher than the kick-off temperature of the thickening agent, no addition effect of the thickening agent is obtained and high porosity and fine pores cannot be accomplished. For example, when using methylcellulose as the thickening agent, it is preferable to dry at 50 to 150°C. When using polyvinyl alcohol, since the kick-off temperature is 180°C, it is preferable to dry at the temperature lower than this.

A dried body obtained in this way is calcined if necessary, and then baked. A baking temperature could be appropriately selected depending on the type of ceramics used. Since the pore size and the porosity is affected by the baking temperature, it can be appropriately selected in consideration of the desired pore size and porosity. For example, in the case of calcium phosphate type ceramics, the baking temperature can be selected in the range of 900 to 1400°C.

When processing is performed, it is performed after calcining or baking.

[Preferred Embodiments]

Next, the present invention is described in detail based

on Examples, but the invention is not limited thereto.

#### Example 1

Slurry in which a concentration of hydroxyapatite was 40% by weight and concentrations of hydrogen peroxide and a thickening agent were as shown in Table 1 was made and thoroughly kneaded. This kneaded one was placed in a glass beaker by 50g and dried at 90°C. The thus obtained molded body was calcined at 700°C for 4 hours and further baked at 1200°C.

An average porosity of the obtained sintered bodies was measured and the results are shown in Table 1. In Table 1, a mean value of the results obtained by measuring 3 samples in each Example is shown.

In Table 1, MC, PEG, HEC, PVA and PA mean methylcellulose, polyethyleneglycol (molecular weight : 2000), hydroxyethylcellulose, polyvinyl alcohol and polyacrylic acid, respectively.

Table 1

Sample No.	Thickening agent		Hydrogen peroxide (% by weight)	Average porosity (%)
	Type	Addition amount (% by weight)		
1	None (control)	0	0.0	25.1
2	None (control)	0	0.5	49.5
3	None (control)	0	1.0	58.2
4	MC	0.05	0.5	53.8
5	MC	0.50	0.5	58.3
6	PEG	0.5	0.5	54.1
7	PEG	1.0	0.5	67.7
8	HEC	0.00064	0.5	59.0
9	HEC	0.05	0.5	63.8
10	PVA	0.001	0.5	57.7
11	PVA	0.1	0.5	65.4
12	PA	0.01	0.5	54.1
13	Pectin	0.01	0.5	53.4
14	Pectin	0.1	0.5	58.8
15	Starch	0.01	0.5	53.7
16	Starch	0.1	0.5	55.2
17	Starch	1.0	0.5	57.3

As is evident from the results shown in the above Table, according to the present invention, even when the addition amount of hydrogen peroxide is 0.5% by weight, it is possible to accomplish the porosity equivalent to or more than that when hydrogen peroxide is added at 1% by weight or more with no thickening agent. Also, when compared with the case where hydrogen peroxide is added at 0.5% by weight with no thickening agent, according to the invention, it is possible to increase the porosity by 5 to 40%. When a broken sample was observed by an electron microscope, transgranular fracture was frequently observed and intergranular fracture was not observed. Therefore, the porous apatite sintered body obtained in the Example of the invention has significantly practicable strength.

Some of the samples made in the above Example were photographed. Samples No. 4, No. 6, No. 8, No. 10, No. 12, No. 13 and No. 15 are shown in Figs. 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7, respectively in contradistinction to sample No. 2 ( $H_2O_2$  0.5%).

Example 2

An aqueous solution of water and 2% methylcellulose (average polymerization degree: 4000 cps) and a hydrogen peroxide solution were added such that a combined rate of ceramics raw material powder in slurry is a rate shown in the following Table

2. The slurry is made to be totally 100g. The concentration of methylcellulose in the slurry was 0.5% by weight and the concentration of hydrogen peroxide in the slurry was 0.5% by weight. As the ceramics raw material powder, hydroxyapatite supplied from Asahi Optical Co., Ltd. (abbreviated as HAp in Table) and partially stabilized zirconia supplied from Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. (abbreviated as PSZ in Table) were used. The slurry obtained by adding and kneading each ceramics raw material powder was transferred to a 200 ml beaker made of TPX, this was placed in a dryer at 80°C for over 24 hours to foam and simultaneously dry, and each moldability was observed.

After the completion of drying, calcining was performed and then processing was performed by a handsaw to observe workability. A block obtained by processing was baked, and each porosity was obtained. Baking was performed at 1200°C for 4 hours for HAp and at 1450°C for 2 hours for PSZ.

The results of measuring the moldability of slurry, the workability of calcined body and the porosity of the baked block are shown in the following Table 2.

The evaluation of moldability was performed by the following criteria.

o: A piece was dried in the shape as poured in the beaker.

x: A piece was broken in the process.

The evaluation of workability was performed by the following criteria.

o: A calcined body was able to be processed into a desired shape by a handsaw.

x: A piece lost in shape at calcining or processing.

Table 2

Sample No.	Ceramics		Moldability	Workability of calcined body	Porosity (%)
	Type	Amount (%) by weight)			
A-H-80	HAp	10	x	-	-
A-P-80	PSZ	10	x	-	-
B-H-80	HAp	18	o	o	74.0
B-P-80	PSZ	18	o	x (Easily loses shape)	-
C-H-80	HAp	20	o	o	71.0
C-P-80	PSZ	20	o	x (Easily loses shape)	-
D-H-80	HAp	40	o	o	58.0
D-P-80	PSZ	40	o	x (Easily loses shape)	-
E-H-80	HAp	60	x (Crumbled)	-	-
E-P-80	PSZ	60	o	o	78.2
F-P-80	PSZ	65	o	o	77.2
G-P-80	PSZ	70	o	o	64.5
H-H-80	HAp	45	o	o	82.6
H-P-80	PSZ	45	o	o	76.5
I-H-80	HAp	50	o	x (Lost shape during calcination)	-
I-P-80	PSZ	50	o	o	81.4
J-P-80	PSZ	55	o	o	80.4

As is shown in Table 2, in the case of hydroxyapatite, at

18 to 45% by weight, it was possible to make the porous body. When the amount is larger than this, the body crumbles, or the powder and the solution cannot be kneaded. At 50%, the porosity is excessively increased and the porous body falls into pieces after the calcination. At a small amount such as 10%, the body falls into pieces during the drying. In the case of zirconia, at 18 to 70% by weight, it was possible to mold, but at 18 to 40% by weight, it was difficult to process the calcined body because it was fragile due to high porosity. In this case, if the processing is performed after baking, it is possible to obtain the porous body with a desired shape.

#### Example 3

An aqueous solution of 2% methylcellulose, a hydrogen peroxide solution and ceramics raw material powder were added into water to make a total amount of 100g, and these were kneaded to make slurry in which the concentration of methylcellulose was 0.5% by weight, the concentration of hydrogen peroxide was 0.5% by weight and the concentration of ceramics raw material powder was 40% by weight. Hydroxyapatite and zirconia were used for the ceramics raw material powder.

Each slurry was placed into a beaker, and for hydroxyapatite, the drying was performed at temperatures of 50°C, 60°C, 80°C, 180°C, 200°C, 220°C and 240°C to obtain a suitable range of the



drying temperature.

For zirconia, the drying was performed at temperatures of 80°C and 200°C to study whether the range of the suitable drying temperature was different or not depending on types of ceramics.

As a result of experiments, at the drying temperature of 50°C and 60°C performed for hydroxyapatite, the porous body with fine pores was obtained, but it took a long time to dry. Ones dried at 180°C or above easily deformed and lost shape in both cases of hydroxyapatite and zirconia. Methylcellulose is thermally decomposed at a temperature of 160°C or above. Thus, it is believed that in ones dried at 180°C, thermal decomposition also progressed in the foaming process and thus effects of fine pores and high porosity were not exerted.

For the baking of the dry molded body, in the case of apatite, calcination was performed at 700°C and then baking was performed at 1200°C. In the case of zirconia, calcination was performed at 700°C and then baking was performed at 1450°C.

In the method of the invention, it is evident that excellent results as with the above are obtained even when using ceramics powder and the thickening agent other than those used in the above Examples.

[Effects of the Invention]

According to the method of the present invention, the porous ceramics sintered body with high porosity and high strength body is obtained where pore shapes are made finer and more pores are uniformly dispersed compared to the case in which hydrogen peroxide is used alone. Also, according to the method of the present invention, since hydrogen peroxide can be reduced, safety in working is enhanced.

The porous ceramics sintered body obtained by the method of the invention is one with high quality containing uniformly dispersed fine pores, and can be utilized for various uses such as bone fillers, ceramics filters, light bone materials and the like.

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 4. Fig. 2 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 6. Fig. 3 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 8. Fig. 4 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 10. Fig. 5 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 12. Fig. 6 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 13. Fig. 7 is a photograph showing granular structures of samples No. 2 and No. 15.

FIG.1

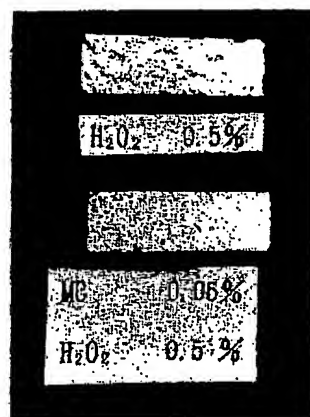


FIG.2

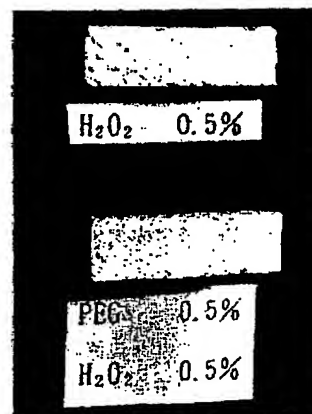


FIG.3

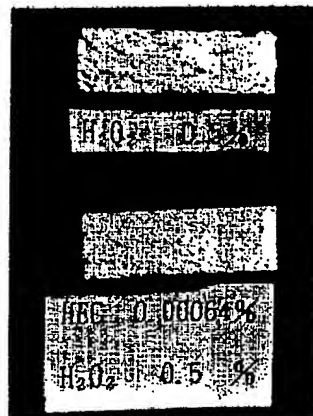


FIG.4

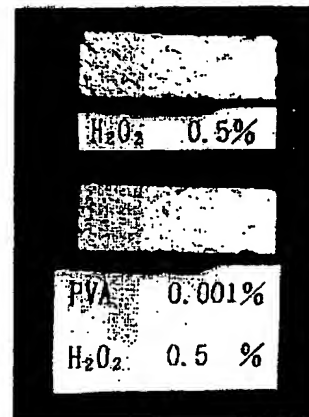


FIG.5

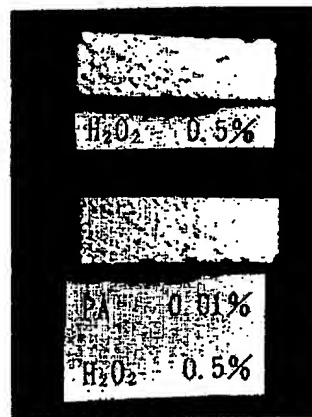


FIG.6

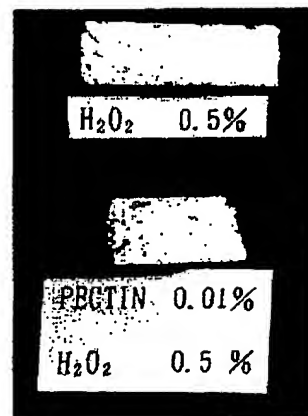
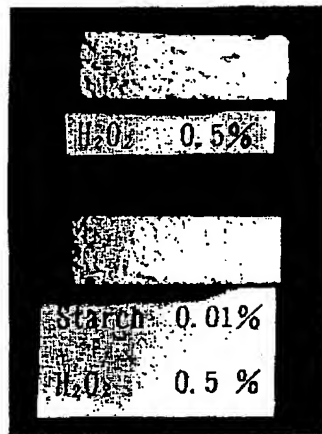


FIG.7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**